

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 11 月 24 日 (24.11.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/111087 A1

- (51) 国際特許分類: C08C 19/22, C08L 101/02
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/006755
- (22) 国際出願日: 2004 年 5 月 13 日 (13.05.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 横浜ゴム株式会社 (THE YOKOHAMA RUBBER CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1058685 東京都港区新橋五丁目 3 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 崔 源文 (CHOI, Wonmun) [KR/JP]; 〒2548601 神奈川県平塚市追分 2 番 1 号 横浜ゴム株式会社 平塚製造所内 Kanagawa (JP). 畑中 和洋 (HATANAKA, Kazuhiro) [JP/JP]; 〒2548601 神奈川県平塚市追分 2 番 1 号 横浜ゴム株式会社 平塚製造所内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 渡辺 望稔, 外 (WATANABE, Mochitoshi et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町 2 丁目 1 2 番 5 号 早川トナカイビル 3 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: MALEIMIDE-TERMINATED RUBBER AND CURABLE COMPOSITION CONTAINING THE SAME

(54) 発明の名称: マレイミド末端ゴムおよびそれを用いた硬化性組成物

(57) Abstract: A curable composition which has excellent toughness after cure and has excellent long-term stability; and a rubber for use in the curable composition. The rubber is a maleimide-terminated rubber having a maleimide structure at each end of the molecule and is obtained by reacting a rubber having an amino group and/or imino group at each end of the molecule with a bis-maleimide compound. The curable composition comprises the maleimide-terminated rubber and a resin and/or a rubber other than the maleimide-terminated rubber.

(57) 要約: 本発明の目的は、硬化後の強靱性に優れ、かつ、経時安定性に優れる硬化性組成物、および、該硬化性組成物に用いられるゴムを提供することである。分子の両末端にアミノ基および/またはイミノ基を有するゴムと、ビスマレイミド化合物との反応により得られる、分子の両末端にマレイミド構造を有するマレイミド末端ゴム、ならびに、該マレイミド末端ゴムと、樹脂および/または該マレイミド末端ゴム以外のゴムとを含有する硬化性組成物により、上記目的が達成される。

WO 2005/111087 A1

明 細 書

マレイミド末端ゴムおよびそれを用いた硬化性組成物

5 技術分野

本発明は、経時安定性に優れ、かつ、硬化後の強靱性に優れる硬化性組成物、および、それに用いられるゴムに関する。

背景技術

- 10 従来、分子の両末端にアミン構造を有する液状ゴム（以下「アミン末端ゴム」という。）が知られている（例えば、B. F. Goodrich chemical company テクニカルデータおよびL. C. Chan, J. K. Gillham, J. Kinloch, polymer, 24, 1341, 1355（1983）参照。）。このアミン末端ゴムは、主鎖がゴムであり、かつ、分子の両末端に反応性のアミン構造を有するため、熱硬化性樹脂に強靱性（曲げて
15 も破壊しない性質）を与えること等を目的として用いられている。例えば、エポキシ樹脂は、力学的特性（例えば、弾性率）および耐熱性に優れるため、種々の用途に用いられているが、特定の用途においては、強靱性に劣ることが問題となっており、そのような用途にアミン末端ゴムが用いられている。
- 20 しかしながら、上述した従来公知のアミン末端ゴムは、低分子量であり、エポキシ基等との反応性が高いため、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂と併用すると、得られる組成物の経時安定性に問題があった。

発明の開示

本発明は、硬化後の強靱性に優れ、かつ、経時安定性に優れる硬化性組成物、ならびに、該硬化性組成物に用いられるゴムを提供することを目的とする。

- 5 また、本発明は、上記硬化性組成物を用いた複合体成形体を提供することを目的とする。

本発明者は、アミン末端ゴムおよびそれを用いた硬化性組成物について鋭意検討した結果、アミン末端ゴムのアミン構造にビスマレイミド化合物を反応させて、両末端をビスマレイミド構造とすると、硬化性組成物の強靱性を改善しつつ、
10 経時安定性を向上させることができることを見出し、更に、該硬化性組成物がエポキシ樹脂を含有する場合、強度等の力学的特性および耐熱性を向上させることもできることを見出し、本発明を完成させた。

即ち、本発明は、以下の（１）～（７）を提供する。

- （１）分子の両末端にアミノ基および／またはイミノ基を有するゴムと、ビス
15 マレイミド化合物との反応により得られる、分子の両末端にマレイミド構造を有するマレイミド末端ゴム。

（２）上記（１）に記載のマレイミド末端ゴムと、樹脂および／または前記マレイミド末端ゴム以外のゴムとを含有する硬化性組成物。

- （３）更に、マレイミド構造と反応しうる官能基を有する硬化剤を含有する上
20 記（２）に記載の硬化性組成物。

（４）前記官能基が、アミノ基、イミノ基、チオール基およびジエン構造からなる群から選ばれる少なくとも一つである上記（３）に記載の硬化性組成物。

(5) 前記樹脂として、エポキシ樹脂を含有し、かつ、前記官能基が、アミノ基、イミノ基およびチオール基からなる群から選ばれる少なくとも一つである上記(3)に記載の硬化性組成物。

(6) 上記(1)～(5)のいずれかに記載の硬化性組成物を用いた複合体成形体。

(7) 上記(5)に記載の硬化性組成物を用いたプリプレグ。

本発明のマレイミド末端ゴムは、ゴムの主鎖を有し、分子量が比較的高く、かつ、分子の両末端に常温における反応性が比較的低いマレイミド構造を有する。したがって、本発明のマレイミド末端ゴムを用いた本発明の硬化性組成物は、硬化後の強靱性が優れたものとなり、また、経時安定性が優れたものとなるので、複合体成形体等の種々の用途に極めて有用である。中でも、本発明の硬化性組成物がエポキシ樹脂を含有する場合には、本発明のマレイミド末端ゴムを含有しない場合に比べて、強度等の力学的特性および耐熱性もより優れたものとなるので、プリプレグ等の用途に極めて有用である。

15

発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明を詳細に説明する。初めに、本発明のマレイミド末端ゴムについて説明する。

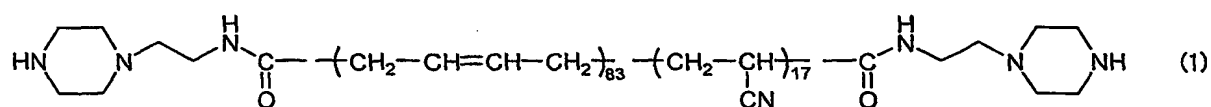
本発明のマレイミド末端ゴムは、分子の両末端にアミノ基および／またはイミノ基を有するゴムと、ビスマレイミド化合物との反応により得られる、分子の両末端にマレイミド構造を有するゴムである。

本発明に用いられる分子の両末端にアミノ基および／またはイミノ基を有する

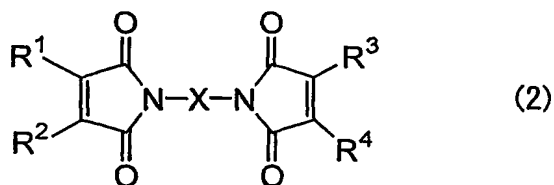
- ゴムは、主鎖を特に限定されない。例えば、従来公知のジエン系ゴムおよびその水素添加物（例えば、天然ゴム、エポキシ化天然ゴム、イソプレンゴム、スチレンーブタジエンゴム、水素化スチレンーブタジエンゴム、ブタジエンゴム（高シスブタジエンゴム、低シスブタジエンゴム）、アクリロニトリルーブタジエンゴム（NBR）、水素化アクリロニトリルーブタジエンゴム）、オレフィン系ゴム（例えば、エチレンープロピレンゴム、エチレンープロピレンージエンゴム、マレイン酸変性エチレンープロピレンゴム、ブチルゴム、イソブチレンと芳香族ビニルまたはジエン系モノマーとの共重合体、アクリルゴム、アイオノマー）、含ハロゲンゴム（例えば、臭素化ブチルゴム、塩素化ブチルゴム、イソブチレンーパラメチルスチレン共重合体の臭素化物、クロロプレンゴム、ヒドリンゴム、クロロスルホン化ポリエチレン、塩素化ポリエチレン、マレイン酸変性塩素化ポリエチレン）、シリコーンゴム（例えば、メチルビニルシリコーンゴム、メチルフェニルビニルシリコーンゴム）、含イオウゴム（例えば、ポリスルフィドゴム）、フッ素ゴム（例えば、ビニリデンフルオロライド系ゴム、含フッ素ビニルエーテル系ゴム、含フッ素ホスファゼン系ゴム）、ウレタンゴム、液状ポリイソプレン、液状ポリブタジエン、液状1, 2-ポリブタジエン、液状スチレンーブタジエンゴム、液状ポリクロロプレン、液状シリコーンゴム、液状フッ素ゴム、熱可塑性エラストマー（例えば、スチレンーブタジエンーすチレンブロックコポリマー、スチレンーイソブレンーすチレンブロックコポリマー、スチレンーエチレンブチレンーすチレンブロックコポリマー等のスチレン系エラストマー、オレフィン系エラストマー、エステル系エラストマー、ウレタン系エラストマー、ポリアミド系エラストマー、ポリ塩化ビニル系エラストマー）、熱硬化性エラストマー

(例えば、ウレタン系エラストマー、シリコン系エラストマー)等の骨格を用い、分子の両末端にアミノ基および／またはイミノ基を導入したゴムが挙げられる。

中でも、NBRの分子の両末端にアミノ基および／またはイミノ基を導入したゴムが好ましい。そのようなゴムとしては、市販品、例えば、宇部興産社製のHYCAR ATポリマー ATBN1300×16、下記式(1)で表されるATBN1300×45等を用いることができる。



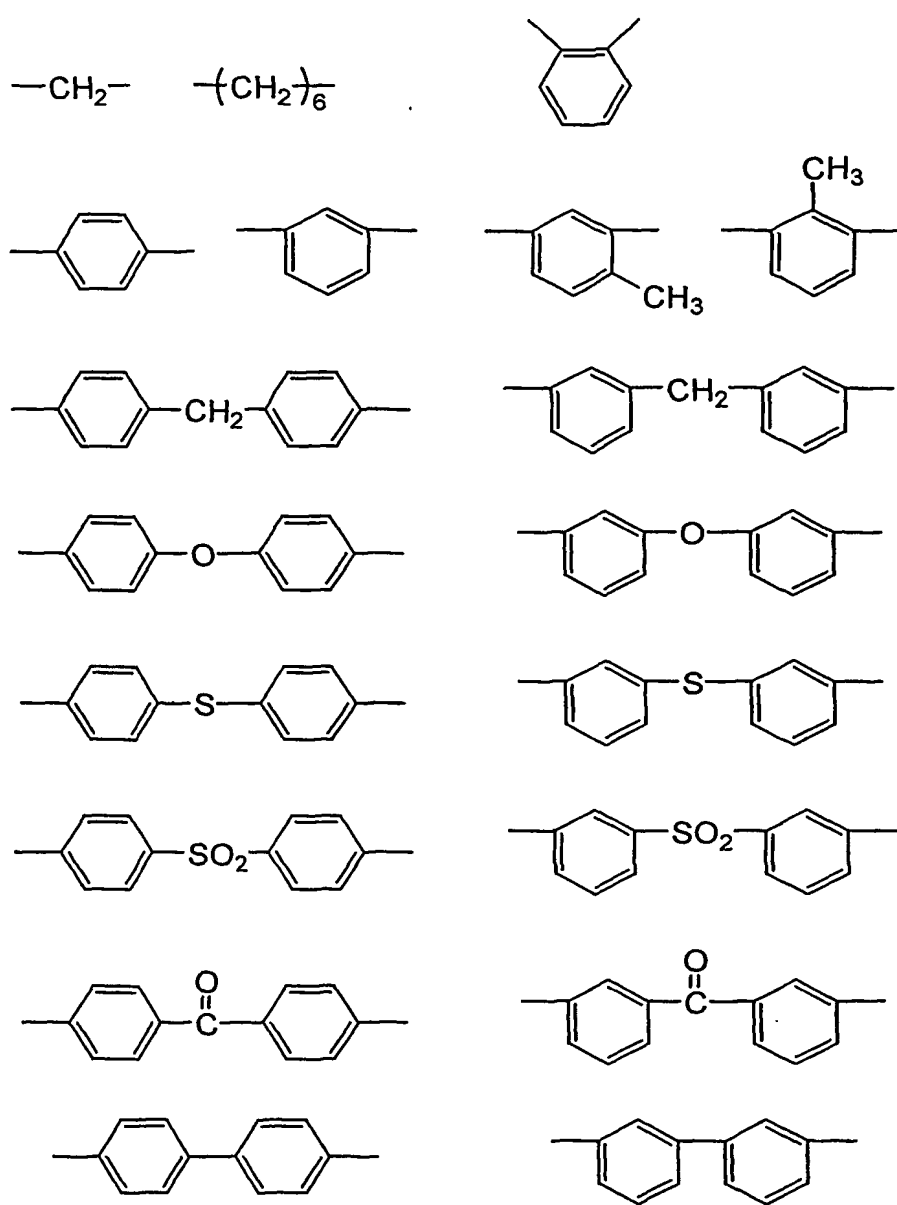
本発明に用いられるビスマレイミド化合物は、特に限定されず、従来公知のものを用いることができる。例えば、下記式(2)で表されるビスマレイミド化合物が好適に挙げられる。

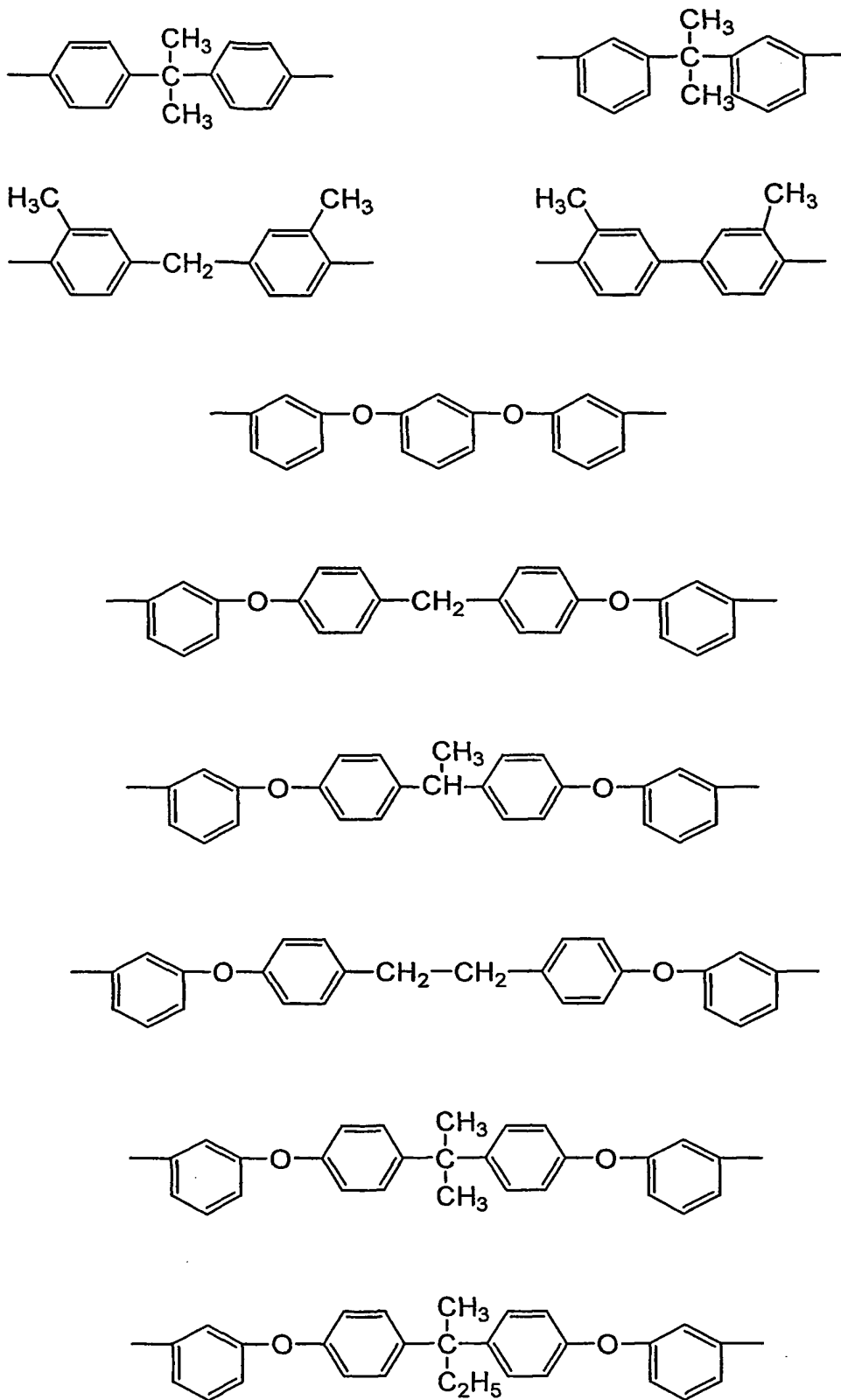


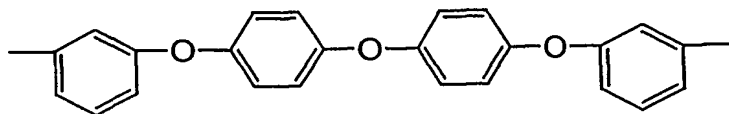
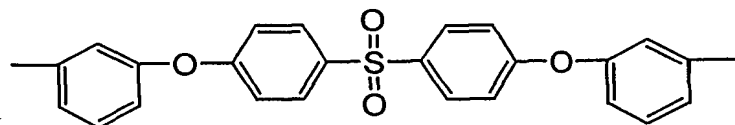
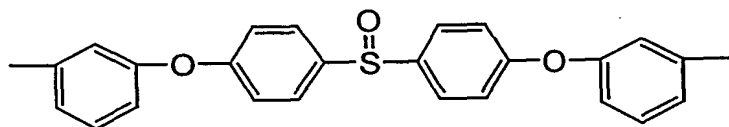
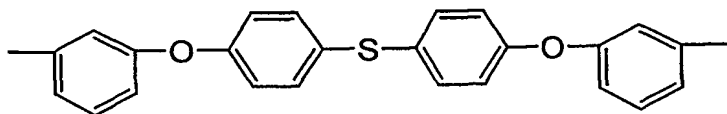
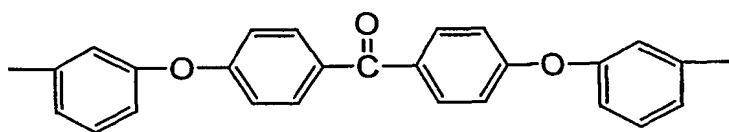
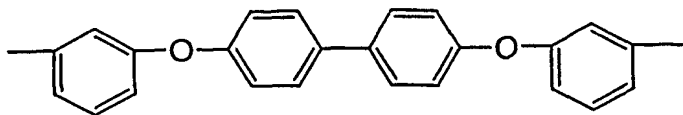
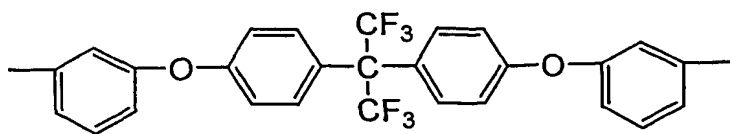
上記式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は、それぞれ独立に、 $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{C}_3\text{H}_7$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ および $-\text{I}$ からなる群から選ばれる基を表す。Xは、置換基を有していてもよい炭素数1～24の2価の非環状脂肪族炭化水素基、置換

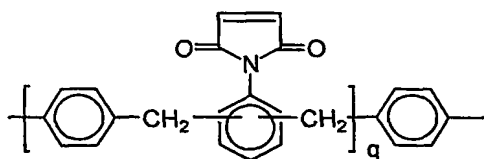
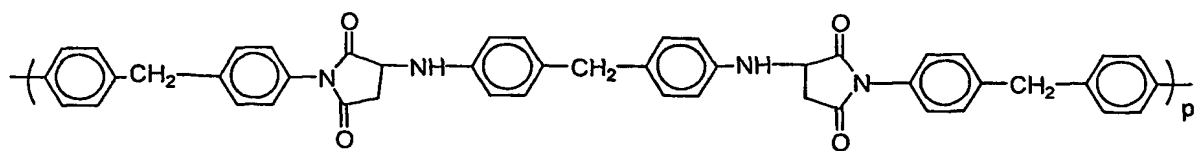
基を有していてもよい炭素数 5 ～ 18 の 2 価の環状脂肪族炭化水素基、置換基を有していてもよい炭素数 6 ～ 18 の 2 価の芳香族炭化水素基、または、 SO_2 、O、N および S からなる群から選ばれる少なくとも 1 種をこれらの基に含有させた 2 価の基を表す。

- 5 X としては、例えば、単結合または下記式から選ばれる基が挙げられる（下記式中、p および q は、それぞれ独立に、1 以上の整数を表す。）。

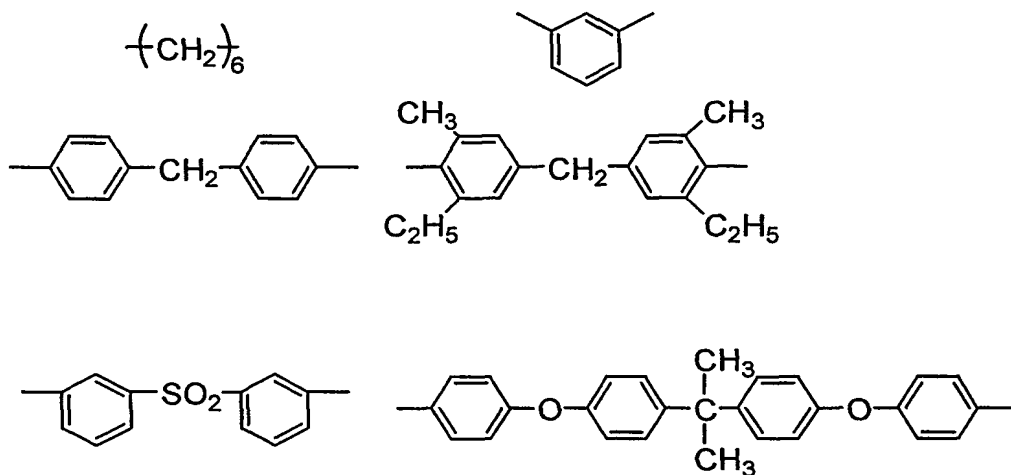








中でも、下記式から選ばれる基が好ましい。



上記式（２）で表されるビスマレイミド化合物としては、具体的には、例えば、１，２－ビスマレイミドエタン、１，６－ビスマレイミドヘキサン、 N, N' －１，２－フェニレンジマレイミド、 N, N' －１，３－フェニレンジマレイミド、 N, N' －１，４－フェニレンジマレイミド、 N, N' －１，４－フェニレン－２－メチルジマレイミド、 N, N' －（１，１'－ビフェニル－４，４'－

ジイル) ビスマレイミド、N, N' - (3, 3' -ジメチル-1, 1' -ビフェニル-4, 4' -ジイル) ビスマレイミド、4, 4' -ジフェニルメタンビスマレイミド、N, N' - (メチレンビス (2-クロロ-4, 1-フェニレン)) ビスマレイミド、ビス (3-エチル-5-メチル-4-マレイミドフェニル) メタン
 5、2, 2-ビス (4- (4-マレイミドフェノキシ) フェニル) プロパン、N, N' - (スルホニルビス (1, 3-フェニレン)) ジマレイミド、N, N' - (4, 4' -トリメチレングリコールジベンゾエート) ビスマレイミドが挙げられる。

また、ビスマレイミド化合物としては、マレイミド変性高分子化合物 (樹脂、
 10 ゴム等) も挙げられる。

中でも、1, 6-ビスマレイミドヘキサン、1, 2-ビスマレイミドエタン、
 N, N' - 1, 3-フェニレンジマレイミド、4, 4' -ジフェニルメタンビス
 マレイミド、ビス (3-エチル-5-メチル-4-マレイミドフェニル) メタン
 、2, 2-ビス (4- (4-マレイミドフェノキシ) フェニル) プロパンが、安
 15 価である点で好ましい。

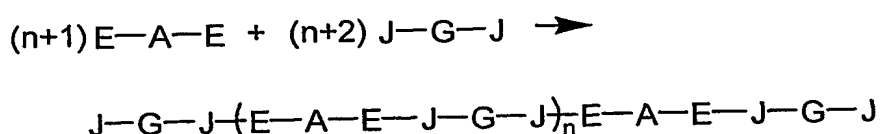
本発明のマレイミド末端ゴムは、上述した分子の両末端にアミノ基および／またはイミノ基を有するゴムの1種以上と、上述したビスマレイミド化合物の1種以上とを、分子の両末端がマレイミド構造となるように反応させて得ることができ

20 分子の両末端がマレイミド構造となるように反応させるには、ビスマレイミド化合物のマレイミド構造と、ゴムの分子の両末端のアミノ基および／またはイミノ基との当量比が、好ましくは1.05~2、より好ましくは1.05~1.5

となるような量比で両者を反応させる。

具体的には、例えば、上述した分子の両末端にアミノ基および／またはイミノ基を有するゴムと、上述したビスマレイミド化合物とを、上記量比で、好ましくは溶媒中で混合し、室温から70℃までの温度で10～60分かくはんすることにより、本発明のマレイミド末端ゴムを得ることができる。溶媒としては、例えば、メチルエチルケトン (MEK)、アセトン、N, N-ジメチルホルムアミドが挙げられる。

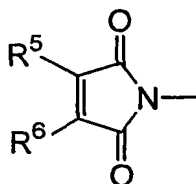
上記反応は、下記式により模式的に表される。



上記式中、Aはゴムの主鎖を表し、Eはゴムのアミノ基もしくはイミノ基またはそれらに由来する部分を表し、E-A-Eは分子の両末端にアミノ基および／またはイミノ基を有するゴムを表す。Gはビスマレイミド化合物のマレイミド構造以外の部分を表し、Jはビスマレイミド化合物のマレイミド構造またはそれに由来する部分を表し、J-G-Jはビスマレイミド化合物を表す。各式において、複数個のA、E、GおよびJは、それぞれ2種以上であってもよい。nは0以上の整数を表す。

本発明のマレイミド末端ゴムとしては、上記式において、nの異なる2種以上の分子が混合していてもよく、また、A、E、GおよびJの少なくとも1種が異なる2種以上の分子が混合していてもよい。

上述したようにして得られる本発明のマレイミド末端ゴムは、分子の両末端にマレイミド構造を有する。ここで、マレイミド構造は、下記式（３）で表される。



(3)

上記式中、 R^5 および R^6 は、それぞれ独立に、 $-H$ 、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、 $-C_3H_7$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ および $-I$ からなる群から選ばれる基を表す。

中でも、 R^5 および R^6 の組み合わせが、 $-H$ および $-H$ 、 $-H$ および $-CH_3$ であるのが好ましい。

本発明のマレイミド末端ゴムは、分子量を特に限定されないが、例えば、重量平均分子量が1,000～100,000であるのが好ましい。

本発明のマレイミド末端ゴムは、主鎖、マレイミド構造、分子量等が異なる2種以上の混合物であってもよい。

本発明のマレイミド末端ゴムは、上述したように、ゴムの主鎖を有し、分子の両末端にマレイミド構造を有する。したがって、本発明のマレイミド末端ゴムを後述する本発明の硬化性組成物に用いると、ゴムの主鎖を有するため、硬化後の強靱性が優れたものとなり、また、原料に用いたアミノ基および／またはイミノ基を有するゴムよりも分子量が高くなり、かつ、反応性の高いアミノ基および／またはイミノ基を封鎖し、常温における反応性が比較的低いマレイミド構造を有

しているため、経時安定性が優れたものとなる。

つぎに、本発明の硬化性組成物について説明する。

本発明の硬化性組成物は、本発明のマレイミド末端ゴムと、樹脂および／または本発明のマレイミド末端ゴム以外のゴム（以下「その他のゴム」という。）と

5 を含有する。

本発明の硬化性組成物に用いられる樹脂は、組成物としたときに硬化性を有していれば特に限定されず、従来公知の樹脂を用いることができる。例えば、単独で硬化しうる樹脂、硬化剤の存在下で硬化しうる樹脂、本発明のマレイミド末端

10 ゴムと反応して硬化しうる樹脂、本発明の硬化性組成物に含有される他の樹脂および／またはゴムと反応して硬化しうる樹脂が挙げられる。

そのような樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂（例えば、液状エポキシ樹脂、固形エポキシ樹脂）、オキセタン樹脂、マレイミド樹脂が挙げられる。中でも、エポキシ樹脂は、力学的特性および耐熱性に優れるという長所を有する一方で、強靱性に劣るという短所を有するところ、本発明の硬化性組成物とすると強靱

15 性が優れたものとなり、また、強度等の力学的特性および耐熱性がより優れたものとなるので、本発明の硬化性組成物がエポキシ樹脂を含有するのは、本発明の好ましい態様の一つである。

本発明の硬化性組成物に用いられるその他のゴムは、組成物としたときに硬化性を有していれば特に限定されず、従来公知のゴムを用いることができる。例えば、単独で硬化しうるゴム、硬化剤（加硫剤）の存在下で硬化しうるゴム、本発明のマレイミド末端ゴムと反応して硬化しうるゴム、本発明の硬化性組成物に含有される他の樹脂および／またはゴムと反応して硬化しうるゴムが挙げられる。

20

そのようなゴムとしては、例えば、分子の両末端にアミノ基および／またはイミノ基を有するゴム、ジエンゴム、ハロゲン化ゴムが挙げられる。

本発明の硬化性組成物は、上述した樹脂および／またはその他のゴムを2種以上含有することができる。

- 5 また、本発明の硬化性組成物は、本発明の目的を損なわない範囲で、上述した樹脂および／またはその他のゴム以外の樹脂および／またはゴムを1種以上含有することができる。

本発明の硬化性組成物は、硬化剤を含有することができる。

- 硬化剤は、上述した樹脂および／またはその他のゴムに応じて、従来公知のもの
10 のを1種以上選択して用いることができる。

- 中でも、マレイミド構造と反応しうる官能基を有する硬化剤が好ましい。本発明の硬化性組成物がマレイミド構造と反応しうる官能基を有する硬化剤を含有すると、硬化剤と樹脂および／またはその他のゴムとの反応のほかに、硬化剤と本発明のマレイミド末端ゴムとの反応も起こるので、硬化後の本発明の硬化性組成物の強度等が優れたものとなる。
15

マレイミド構造と反応しうる官能基は、特に限定されないが、アミノ基、イミノ基、チオール基およびジエン構造からなる群から選ばれる少なくとも一つであるのが、反応しやすい点で、好ましい。

- 中でも、本発明の硬化性組成物がエポキシ樹脂を含有する場合には、マレイミド構造と反応しうる官能基が、アミノ基、イミノ基およびチオール基からなる群から選ばれる少なくとも一つであるのが好ましい。これらの官能基は、エポキシ樹脂の含有するエポキシ基との反応、および、本発明のマレイミド末端ゴムの含
20

有するマレイミド構造との反応を起こすので、本発明の硬化性組成物の硬化後の強度等が優れたものとなる。

そのような官能基を有する硬化剤としては、例えば、1, 3-ベンゼンチオール、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン (DDS)、メタフェニレンジアミン、5 ジアミノジフェニルメタン、末端にチオール基を有するポリサルファイド樹脂（例えば、チオコールケミカル社製のLP-3）が挙げられる。

本発明の硬化性組成物における硬化剤の含有量は、特に限定されないが、通常、樹脂および／またはその他のゴム100質量部に対して、10～100質量部であるのが好ましく、10～50質量部であるのがより好ましい。

10 更に、本発明の硬化性組成物は、本発明の目的を損なわない範囲で、可塑剤、充填剤、触媒、溶剤、紫外線吸収剤、染料、顔料、難燃剤、補強剤、老化防止剤、酸化防止剤、揺変性付与剤、界面活性剤（レベリング剤を含む。）、分散剤、脱水剤、防錆剤、接着付与剤、帯電防止剤等の配合剤を含有することもできる。

これらの配合剤としては、通常、ゴム組成物または樹脂組成物に用いられるものを15 用いることができる。配合剤は、単独でまたは2種以上を組み合わせ用いることができる。

本発明の硬化性組成物の製造方法は、特に限定されないが、例えば、反応容器に上記の各必須成分と任意成分とを入れ、減圧下で混合ミキサー等のかくはん機を用いて十分に混練する方法を用いることができる。

20 本発明の硬化性組成物は、上述したように、硬化後の強靱性に優れ、かつ、経時安定性に優れるので、含有される樹脂および／またはその他のゴムに応じて、種々の用途に用いられる。具体的には、好ましい用途の一つとして、本発明の硬

化性組成物と他の材料とからなる複合体成形体が挙げられる。

本発明の複合体成形体に用いられる他の材料の材質、形状等は、特に限定されず、例えば、金属、樹脂成形品、強化繊維、繊維強化プラスチック（FRP）が挙げられる。

- 5 中でも、複合体成形体がプリプレグであるのが好ましい態様の一つである。プリプレグは、炭素繊維等の強化繊維にマトリックス樹脂を含浸させ、シート状にして得られる成形用中間材料であり、航空機、自動車等の構造材料等に用いられている。従来、プリプレグに用いられるマトリックス樹脂としては、力学的特性、耐熱性等に優れるため、エポキシ樹脂が多く用いられている。

- 10 本発明の複合体成形体が、エポキシ樹脂を含有する本発明の硬化性組成物を用いたプリプレグであると、力学的特性（例えば、引張強度、層間せん断強度）および耐熱性に加え、強靱性も優れたものとなるので、極めて好ましい。

本発明のプリプレグに用いられる強化繊維は、特に限定されず、例えば、炭素繊維、ガラス繊維、アラミド繊維が挙げられる。

15

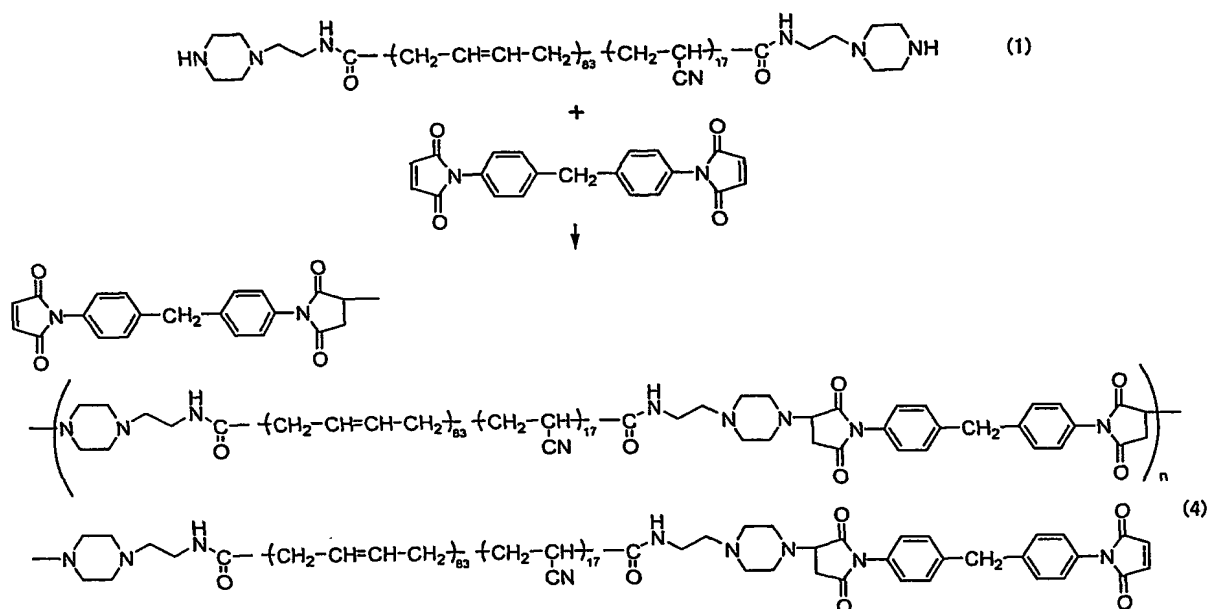
実施例

以下に、実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限られるものではない。

1. 本発明のマレイミド末端ゴムの調製

- 20 上記式（1）で表されるアミン末端ゴム（アミン末端液状NBR、HYCAR ATポリマー ATBN1300×45、宇部興産社製、重量平均分子量3500、アミン等量1900）100gと、4，4'-ジフェニルメタンビスマ

レイミド 10.8 g (マレイミド構造/イミノ基=1.15となる量である。)とを、MEK 300 g 中、室温で5時間、更に、70℃で2時間かくはんすることにより反応させて、本発明のマレイミド末端ゴムを得た(下記反応式参照。)



上記式(4)で表される本発明のマレイミド末端ゴム(式中、nは繰り返し単位の数を表す。)は、重量平均分子量が15,500であった。

2. 硬化性組成物の調製(その1)

(実施例1および比較例1)

下記の原料を第1表に示される質量比で混合し、各種の硬化性組成物を調製した。

- ・液状エポキシ樹脂1: ELM434、住友化学工業社製
- ・固形エポキシ樹脂: ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、EPICLON

HP-7200、大日本インキ化学工業社製

・液状エポキシ樹脂 2：ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、YD-128、東都化成社製

・4, 4'-ジアミノジフェニルスルフォン (DDS)：セイカキュア S、和歌山精化工業社製

・MEK

・アミン末端ゴム：上記式 (1) で表されるアミン末端ゴム (アミン末端液状 NBR、HYCAR AT ポリマー ATBN1300×45、宇部興産社製)

・マレイミド末端ゴム：上記で得られた上記式 (4) で表されるマレイミド末端ゴム

第 1 表

	比較例 1	実施例 1
液状エポキシ樹脂 1	70	70
固形エポキシ樹脂	25	25
液状エポキシ樹脂 2	5	5
DDS	31	31
MEK	100	100
アミン末端ゴム	10	
マレイミド末端ゴム		10

3. 物性試験 (その 1)

実施例 1 および比較例 1 で得られた各硬化性組成物について、以下の物性試験を行った。

(1) 経時安定性

実施例 1 および比較例 1 で得られた硬化性組成物を、MEK 溶媒中、室温で 6 時間かくはんした後、減圧下、60℃で 5 時間かくはんして溶媒を除去し、硬化性組成物の状態を目視で観察した。硬化性組成物に硬化が起こっていたか否かにより、硬化性組成物の経時安定性を評価した。

5 (2) 硬化物の外観

実施例 1 および比較例 1 で得られた硬化性組成物を、MEK 溶媒中、室温で 6 時間かくはんした後、減圧下、60℃で 5 時間かくはんして溶媒を除去した。ついで、硬化性組成物を 180℃で 2 時間放置して硬化させ、硬化物を得た。この硬化物の外観を目視で観察した。

10 (3) ガラス転移温度 (T_g)

上述した硬化物の外観の場合と同様の方法で、硬化物を得た。得られた硬化物のガラス転移温度 (T_g) を、示差走査熱量計 (DSC、model DSC 2920、TA インストルメント社製) により測定した。

各物性試験の結果を第 2 表に示す。第 2 表から明らかなように、本発明のマレイミド末端ゴムを用いた本発明の硬化性組成物 (実施例 1) は、アミン末端ゴムを用いた場合 (比較例 1) に比べ、経時安定性に優れ、かつ、 T_g が高い。硬化物の外観の観察において、本発明の硬化性組成物 (実施例 1) は、半透明であり、ゴムと樹脂との相分離が生じていなかったと考えられるのに対し、アミン末端ゴムを用いた場合 (比較例 1) は、不透明であり、相分離が生じていたと考えられる。

20

第 2 表

	比較例 1	実施例 1
経時安定性 硬化物の外観 T _g (°C)	部分硬化 不透明 187	安定 半透明 196

4. 硬化性組成物の調製 (その 2)

(実施例 2 および 3 ならびに比較例 2 および 3)

下記の原料を第 3 表に示される質量比で混合し、各種の硬化性組成物を調製した。

・多官能エポキシ樹脂：テトラキス（グリシジルオキシフェニル）エタン、エピコート 1031S、ジャパンエポキシレジン社製

・固形エポキシ樹脂：ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、EPICLON HP-7200、大日本インキ化学工業社製

・液状エポキシ樹脂 2：ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、YD-128、東都化成社製

・液状エポキシ樹脂 3：ナフタレン型エポキシ樹脂、EPICLON HP-4032、大日本インキ化学工業社製

・4, 4'-ジアミノジフェニルスルフォン (DDS)：セイカキュア S、和歌山精化工業社製

・BF₃MEA：三フッ化ホウ素モノエチルアミン錯体、ステラケミファ社製

・マレイミド末端ゴム：上記で得られた上記式 (4) で表されるマレイミド末端ゴム

・カルボキシ変性NBR：Nipol-1072、日本ゼオン社製、カルボキシ変性率5%

第 3 表

	実施例2	比較例2	実施例3	比較例3
多官能エポキシ樹脂	21	21	29	29
固形エポキシ樹脂	15	15		
液状エポキシ樹脂 2	32	32	28	28
液状エポキシ樹脂 3	32	32	43	43
DDS	28	28	30	30
BF ₃ MEA	0.5	0.5	0.5	0.5
マレイミド末端ゴム	2		2	
カルボキシ変性NBR		2		2

5. 繊維強化複合材料の製造

実施例2および3ならびに比較例2および3で得られた各硬化性組成物を用いて、以下のようにして繊維強化複合材料を製造した。

硬化性組成物をリバースロールコーターを用いて、離型紙上に塗布して、樹脂フィルムを作製した。ついで、シート状に一方向に配列させた炭素繊維（トレカ T800HB、東レ社製、引張弾性率294GPa）を、上記で得られた樹脂フィルム2枚で上下から挟み、加熱加圧により樹脂を含浸させ、一方向プリプレグを得た。得られた一方向プリプレグは、炭素繊維の目付が $196 \pm 5 \text{ g/cm}^2$ であり、マトリックス樹脂の割合が34質量%であった。

得られた一方向プリプレグを、炭素繊維の方向が同一になるように、10枚積層した。その後、オートクレーブを用いて、昇温速度2℃/分の条件で180℃まで加熱した後、180℃、0.59MPaの条件で2時間保持して、板状の繊維強化複合材料を成形した。

6. 物性試験（その2）

上記で得られた一方向プリプレグおよび繊維強化複合材料について、以下の物性試験を行った。

(1) 一方向プリプレグのタックおよびドレープ

製造直後の2枚の一方向プリプレグを積層した後、手ではく離させ、粘着力（
5 タック）の有無を官能的に評価した。また、製造直後の一方向プリプレグを手で曲げて、ドレープの有無を官能的に評価した。これらの評価は、25℃で行った。
。

製造後、25℃の室内で10日間放置した一方向プリプレグを用いて、同様の評価を行った。

10 (2) 繊維強化複合材料の層間せん断強度

板状の繊維強化複合材料から、繊維方向の長さ20mm、繊維方向に垂直な方向の長さ10mm、厚さ1.87mmの試験片を切り出し、この試験片について、オートグラフを用いて、JIS K7203-1995の方法で曲げ試験を行った。曲げ試験は、スパン長10mm、試験速度1mm/分で三点曲げを行い、
15 下記式より、層間せん断強度を求めた。なお、曲げ試験は、25℃、90℃および120℃で、それぞれ行った。

$$\text{層間せん断強度} = \text{破断時荷重} / (\text{試験片の幅} \times \text{試験片の厚さ}) \times 3 / 4$$

(3) 繊維強化複合材料の90度引張強度

板状の繊維強化複合材料から、繊維方向の長さ25mm、繊維方向に垂直な方向の長さ250mm、厚さ1.87mmの試験片を切り出し、この試験片について、オートグラフを用いて、ASTM D3039の方法により、繊維方向に対して90度の引張試験を行った。引張試験は、グリップ長さ50mm、試験速度
20

0.5 mm/分で行い、下記式より、90度引張強度を求めた。なお、曲げ試験は、25℃で行った。

$$90\text{度引張強度} = \text{破断時荷重} / (\text{試験片の幅} \times \text{試験片の厚さ})$$

一方向プリプレグについての物性試験の結果を第4表に示す。第4表から明らかなように、本発明のマレイミド末端ゴムを用いた本発明の硬化性組成物（実施例2および3）は、プリプレグとしたときの粘着力およびドレープ性に優れ、これらの経時安定性にも優れる。これに対し、カルボキシ変性NBRを用いた場合（比較例2および3）は、経時安定性に劣る。

また、繊維強化複合材料についての物性試験の結果を第5表に示す。第5表から明らかなように、本発明のマレイミド末端ゴムを用いた本発明の硬化性組成物（実施例2および3）は、カルボキシ変性NBRを用いた場合（比較例2および3）に比べ、繊維強化複合材料としたときの強度、特に高温における強度に優れる。

第4表

	実施例2	比較例2	実施例3	比較例3
タック				
製造直後	あり	あり	あり	あり
製造10日後	あり	なし	あり	なし
ドレープ				
製造直後	あり	あり	あり	あり
製造10日後	あり	なし	あり	なし

第5表

	実施例2	比較例2	実施例3	比較例3
層間せん断強度(MPa)				
25℃	120.7	112.1	121.8	113.7
90℃	89.5	86.3	94.5	88.0
120℃	80.7	73.2	85.1	77.4
90度引張強度(MPa)	85.2	76.3	85.5	69.4

請 求 の 範 囲

1. 分子の両末端にアミノ基および／またはイミノ基を有するゴムと、ビスマレイミド化合物との反応により得られる、分子の両末端にマレイミド構造を有する
- 5 マレイミド末端ゴム。
2. 請求の範囲第1項に記載のマレイミド末端ゴムと、樹脂および／または前記マレイミド末端ゴム以外のゴムとを含有する硬化性組成物。
3. 更に、マレイミド構造と反応しうる官能基を有する硬化剤を含有する請求の範囲第2項に記載の硬化性組成物。
- 10 4. 前記官能基が、アミノ基、イミノ基、チオール基およびジエン構造からなる群から選ばれる少なくとも一つである請求の範囲第3項に記載の硬化性組成物。
5. 前記樹脂として、エポキシ樹脂を含有し、かつ、前記官能基が、アミノ基、イミノ基およびチオール基からなる群から選ばれる少なくとも一つである請求の範囲第3項に記載の硬化性組成物。
- 15 6. 請求の範囲第1項に記載の硬化性組成物を用いた複合体成形体。
7. 請求の範囲第2項に記載の硬化性組成物を用いた複合体成形体。
8. 請求の範囲第3項に記載の硬化性組成物を用いた複合体成形体。
9. 請求の範囲第4項に記載の硬化性組成物を用いた複合体成形体。
10. 請求の範囲第5項に記載の硬化性組成物を用いた複合体成形体。
- 20 11. 請求の範囲第5項に記載の硬化性組成物を用いたプリプレグ。

International application No.

PCT/JP2004/006755

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08C19/22, C08L101/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08C19/22, C08L7/00-101/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-2004	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 94/22680 A1 (EXXON CHEMICAL PATENTS INC.), 13 October, 1994 (13.10.94), Claims 1, 9, 12 & JP 8-510421 A Claims 1, 9, 12 & EP 695239 A1 & US 5576372 A & US 5576373 A & US 5665183 A	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* **Special categories of cited documents:**

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
03 June, 2004 (03.06.04)

Date of mailing of the international search report
22 June, 2004 (22.06.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ C08C 19/22、C08L101/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ C08C 19/22、C08L 7/00-101/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2004年
日本国公開実用新案公報 1971-2004年
日本国登録実用新案公報 1994-2004年
日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	WO 94/22680 A1 (EXXON CHEMICAL PATENTS INC.) 1994. 10. 13、請求項1、9及び12 & JP 8-510421 A、請求項1、9及び12 & EP 695239 A1 & US 5576372 A & US 5576373 A & US 5665183 A	1-11

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 03. 06. 2004

国際調査報告の発送日 22. 6. 2004

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
森川 聡
4 J 9 2 6 8
電話番号 03-3581-1101 内線 3456